

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19205002

研究課題名（和文）

フーリエ変換マイクロ波分光法によるラジカル錯体の検出とその運動ダイナミクスの解明

研究課題名（英文）

Detections and dynamics of internal motions of radicals and radical complexes with very weak bondings

研究代表者

遠藤 泰樹 (ENDO YASUKI)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：40106159

研究成果の概要（和文）：ミリ波、サブミリ波帯の光源を整備し、2重共鳴分光法の適用範囲を広げることで、研究対象とする分子錯体、短寿命種のスペクトル観測の可能性を大きく広げた。また、計算環境を整備し、スペクトルの予測、解析の精度を飛躍的に高めた。この結果、本研究期間中に原子-2原子錯体として、Ar、Ne-NO、およびNe、Kr-OHの分子間ポテンシャルの決定を行い、論文として報告した。また、興味深い内部運動を持つ系として炭酸、 H_2CO_3 、およびHOCOラジカルのスペクトルの観測を報告した。

研究成果の概要（英文）：We have prepared mm- and submm-wave sources to extend the applicability of the double resonance spectroscopy, and applied the method for the studies of molecular complexes and short lived species. We have also developed a computer system for the predictions of molecular spectra and analyses of the observed spectra. So far, we have reported results of Ar, Ne-NO and Ne, Kr-OH as interesting and fundamental atom-diatom systems. Observations of H_2CO_3 and HOCO have also been reported, both of which have interesting internal motions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2008年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
総計	28,500,000	8,550,000	37,050,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子分光学、フリーラジカル、分子錯体

1. 研究開始当初の背景

（1）原子-2原子分子錯体は、2、3次元の分子間（原子間）ポテンシャル上で運動する自由回転モデルにより、そのエネルギー準位を正確に予測できる系であり、高精度の

分光手法と組み合わせることにより実験的に分子間ポテンシャルを決定できる可能性のある系である。我々は、これまでにAr-OH、Ar-SHについてフーリエ変換マイクロ波分光により測定した純回転スペクトルに、高精

度の分子軌道計算を組み合わせることにより分子間ポテンシャルを決定することを行ってきた。特に OH や SH の伸縮まで取り入れた 3 次元ポテンシャル上の運動の解析により、OD や SD といった同位体種や、2 原子分子の振動励起状態のスペクトルをも正確に再現できるポテンシャルを決定してきた。

(2) これまでに、大気化学との関連で ClOO や HOOO のスペクトルを観測したが、これらはいずれも極めて弱い特異な結合を持つ化合物であった。また、OH-H₂O や HO₂-H₂O 等の分子-ラジカル錯体のスペクトルも観測し、その特異な内部運動も明らかにしてきた。

2. 研究の目的

不対電子を持つラジカル種を含む 2 量体や、分子間力に準ずる極めて弱い化学結合を持つラジカル種を研究対象として、高分解能分光の手法でこれらを検出し、その構造を明らかにする。さらに、弱い結合が励起されることによる大振幅運動の関与する遷移を直接観測し、分子内、分子間運動ダイナミクスの解明を目指す。

さらに、化学反応の素過程を理解する上で、不対電子を持つラジカル種は、反応の中間体、あるいは開始物質として基本的な重要性を持つ。このため、不対電子を持つラジカル種が、他の分子と弱いファンデアワールス結合や水素結合をしたラジカル錯体と呼ばれる分子種は、ラジカルと分子との反応の遷移状態と密接な関係があり、化学反応の過程で結合が組み替わる際の電子の動きを、精密な分光データの形で議論できる可能性がある。本研究では、このような分子種のスペクトルの検出を目指した。

3. 研究の方法

基本的には、我々の研究室で開発してきたパルス放電ジェット法により、超音速ジェット法で真空槽中に目的の分子種を超音速ジェットとして生成した。このようなラジカル種や、ラジカル錯体の純回転スペクトルをフーリエ変換マイクロ波分光法で検出する。さらに、観測可能な周波数範囲を広げ、錯体等の内部運動を明らかにできるミリ波、サブミリ波 2 重共鳴分光法をこれに組み合わせることで対象とする系のより詳細なデータを得ることができ、その内部運動の解明に重要な役割を果たすことが期待される。

分光装置の開発とともにスペクトルの予測、特に原子-2 原子分子錯体の解析には高精度の分子軌道計算による分子間ポテンシャルが必須である。また、その上のダイナミクスの解析にも高性能の計算機が必要となる。そのため、最新の CPU を備えた計算シス

テムを整備し、その上のソフトウェアとして高性能の分子軌道計算ソフトを導入し、更新してゆく必要がある。また、我々が開発している解析プログラムも研究期間を通じて改良し、その適用範囲を広げて行く必要がある。

これらの実験技術上、および解析の手法上の改良、開発に基づき目的とする分子湯のスペクトルを観測し、その解析を通じて研究目標の達成を目指した。

4. 研究成果

(1) 開殻の原子-2 原子分子錯体

本研究プロジェクト以前に報告していた ArOH、SH の系に加えて、本研究プロジェクト中では、Ne-OH 錯体 [下記論文②]、Kr-OH 錯体 [④] の純回転スペクトルを、それらの同位体種のスペクトルも含めて観測し、原子-2 原子分子系の内部運動を完全に記述できる 3 次元ポテンシャルを決定した。このポテンシャルは、それぞれの系について観測されたすべての同位体種のスペクトルを完全に再現できるものであり、本研究で用いた解析手法が様々な系に対してどこまで適用可能かを検証することができた成果である。また、これらの系は縮重した電子状態を持つので、分子間ポテンシャルは 2 つの面が存在する。その 2 つのポテンシャル面の差ポテンシャルが、OH の不対電子軌道の形と良い対応をしていることを見いだした (図参照)。

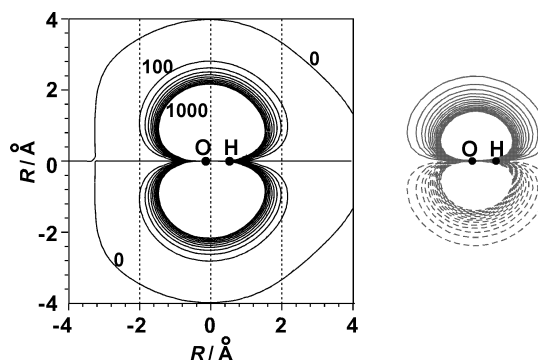


図. 左が差ポテンシャルで右が OH ラジカルの不対電子軌道

OH は反応性の高い短寿命種であるが、これに対し開殻 2 原子分子ではあるが安定分子である NO と希ガスの錯体のスペクトルも観測し、その分子間ポテンシャルを決定した [③]。NO は、これまでに報告した OH や SH の系と異なり、基底状態のスピン分裂が反転している。そのため、基底状態のエネルギー準位構造が異なっている。また、水素化物ラジカルと異なり、回転定数が小さいため、分子間ポテンシャルの異方性の影響を大きく受け、一連の研究で開発し、使用している自由回転モデルに基づく内部運動ダイナミクスの解析がどこまで適用可能かを検証する

上でも重要な系である。本研究では、Ar および Ne の系について実験データを完全に再現する分子間ポテンシャルを決定することができ、このような系についても自由回転モデルに基づく解析が有効であることを検証することができた。

(2) 閉殻の原子-2原子分子錯体

希ガス原子と CO のような閉殻分子の錯体は、これまでに数多くの研究がなされてきており、膨大なデータの集積がある。開殻の系に比べ、不対電子を持たないだけ解析は容易であるが、これまで(1)で行ったような規模での解析はなされていなかった。そこで、特にこれまでに膨大な分光学的データのある Ar-CO の系について、3次元ポテンシャル上でのダイナミクスを計算し、報告されているほとんどすべてのデータを取り込んだ解析することを試みた。報告されているデータには、センチ波領域の純回転スペクトルから、ミリ波、サブミリ波領域の錯体の内部運動が励起した状態への遷移、赤外域の振動回転遷移等がある。これまでは、観測したバンドごとの実効的な解析にとどまっていたが、本研究では、それらをすべて同時に取り込んで、3次元ポテンシャルを決定することを試みている。これまで、700本近いデータを最小自乗し、ほぼそれぞれの実験手法の誤差内で実験データを再現することができた。この結果は現在投稿準備中である。

また、同様な系である Ar-CS についても純回転スペクトルを観測し、同様な解析を試みている。この系については、現在我々がやっている観測以外には報告はなく、現在観測を継続し、データを増やしているところである。これまでに実験データをほぼ再現する2次元ポテンシャルを決定できているが、今後振動励起状態のスペクトルを観測することにより、3次元ポテンシャルを決定する予定である。

(3) 興味深い大振幅運動を持つ短寿命種

一連の大気化学関連の短寿命種の研究で ClOO や HOOO のように以上に弱い結合を持つ特異な分子種を検出し、その特徴を明らかにしてきた。本研究プロジェクトでは更に OH と CO の反応中間体である HOCO ラジカルの二つの異性体、*cis*-HOCO と *trans*-HOCO のスペクトルの観測を報告した[Oyama 他, *J. Chem. Phys.* **134**, 174303 (2011)]。特に前者は、本研究により初めて気相のスペクトルが観測されたものである。高精度の分子軌道計算により二つの異性体の相対エネルギーとその間のポテンシャル障壁を計算し、実験結果と矛盾しないことを確かめた。

また、大気的主要成分である H₂O と CO₂ から生成する炭酸、H₂CO₃、の気相のスペク

トルを初めて観測し、報告した[①、⑤]。これは2酸化炭素が水に溶解したときに生じているとされる分子であるが、孤立した気相の炭酸分子のスペクトルを観測したという報告はこれまで全くなかったものである。この分子は、平面構造を持ち、OH 基の相対的な向きにより、*cis-cis* 型、*cis-trans* 型、*trans-trans* 型の3種の異性体が考えられている。このうち *cis-cis* 型が最も安定であり、*trans-trans* 型は最も不安定で安定に存在できないと考えられている。我々の研究では、*cis-cis* 型と *cis-trans* 型のスペクトルを観測することができ、それぞれ平面構造を取り、その構造を決定することができた。

また、炭酸分子から水素が一つ脱離した炭酸ラジカル、HCO₃ のスペクトルも観測している。この分子は、OH 基の内部回転による回転エネルギー準位の分裂が起きていることが見いだされた。現在更に詳細な観測・解析を進めている。

(4) ラジカル-分子錯体

大気反応中で反応中間体であるラジカル種と水や、酸素との錯体が、それらのラジカル種の関与する反応速度に大きな影響を与えるかの上性があるとして注目されている。そこで、我々は、(3)で観測された分子種と水などの安定分子との錯体のスペクトルの観測を試みた。炭酸ラジカルの場合は、水分子との錯体は、炭酸が H₂O と CO₂ の解離する際にそのポテンシャル障壁を大きく下げることがあるとして注目されている。現在までのところ、スペクトルの観測には至っていない。

一方、HOCO の関与する分子錯体としては、CO-*trans*-HOCO と H₂O-*trans*-HOCO のスペクトルを観測することができ、どちらも HOCO の OH 基の先端に CO あるいは H₂O が結合した構造を取ることを明らかにした。H₂O を含む錯体は水分子の二つの等価な水素核の交換の対称性が異なる二つの回転準位を観測しており、その内部運動ダイナミクスが興味深い。これらの一連の結果は、現在投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

① T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, "Spectroscopic detection of the most stable carbonic acid, *cis-cis* H₂CO₃, *J. Chem. Phys.* **134**, 044319 (2011) (査読有り)

② Y. Sumiyoshi, I. Funahara, K. Sato, Y. Ohshima, and Y. Endo, "Microwave spectroscopy of the Ne-OH (Π_1) complex and

three-dimensional intermolecular potential energy surface", Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 8340-8349 (2010) (査読有り)

③ Y. Sumiyoshi and Y. Endo, "Intermolecular Potential Energy Surface between Ne and NO ($^2\Pi_r$)", J. Phys. Chem. **A114**, 4798-4804 (2010) (査読有り)

④ Y. Sumiyoshi, I. Funahara K. Sato, Y. Ohshima, and Y. Endo, "Three-dimensional intermolecular potential energy surfaces of the Kr-OH complex", Mol. Phys. **108**, 2207-2218 (2010) (査読有り)

⑤ T. Mori, K. Suma, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, "Spectroscopic detection of isolated carbonic acid", J. Chem. Phys. **130**, 2040308 (2009) (査読有り)

[学会発表] (計 22 件)

① Y. Endo, "Experimental determination of the intermolecular potentials for open-shell atom-diatom systems, 米国化学会年会, Mar./24/2010, San Fransisco, USA (招待講演)

② Y. Sumiyoshi and Y. Endo, "High-resolution spectroscopy of atom-diatom radical complexes", 第 30 回フリーラジカルシンポジウム, July/30/2009, Finland (招待講演)

③ T. Mori, Y. Sumiyoshi, and Y. Endo, "Microwave spectroscopy of carbonic acid (*cis-trans* H₂CO₃)", 第 30 回フリーラジカルシンポジウム, July/26/2009, Finland

④ Y. Endo, "Experimental and analyses on the large amplitude motions of rare gas van der Waals complexes", Gordon Research Conferences, Sep./9/2008, France (招待講演)

⑤ Y. Sumiyoshi and Y. Endo, Determination of the intermolecular potential energy surface of Ar-NO", 第 29 回フリーラジカルシンポジウム, Aug./12/2007, Montana USA

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

遠藤 泰樹 (ENDO YASUKI)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号 : 40106159

(2) 研究分担者

住吉 吉英 (SUMIYOSHI YOSHIHIRO)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号 : 50291331

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :